

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05135

研究課題名(和文)放射線誘起非平衡反応場を利用した有機-無機転換技術の開発

研究課題名(英文) Development of Organic-Inorganic Conversion Technic using Nonequilibrium Process induced by Radiation Irradiation

研究代表者

杉本 雅樹 (Sugimoto, Masaki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員(定常)

研究者番号：90354943

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：白金代替触媒材料として期待されている炭素触媒材料は、高分子材料を有機-無機転換して合成されるが、その触媒性能に影響を及ぼす微細構造や窒素含有率は焼成温度に依存しているため独立に制御できず、より高活性な触媒材料を得るために新たな作製技術が必要とされている。そこで、高温で電子線照射し、非平衡反応場の形成を可能とする方法により窒素添加量を高めた炭素系酸素還元触媒を作製することを試みた。その結果、電子線照射により、炭素化反応における窒素添加量を制御することができ、炭素触媒中の非晶質成分を除去されることによって、ORR 活性を向上させた炭素系酸素還元触媒を作製することができることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学プラントや自動車の排ガス浄化、燃料電池等の発電デバイスには白金触媒が必要不可欠であるが、現在確認されている埋蔵量では将来の需要を満たせないため、同等の触媒性を有する非半金で安価な触媒材料が不可欠である。この材料は、高分子材料を、高温で炭素化し作製するもので、同等の触媒性能が発現すれば、自動車やガス給湯と組み合わせた家庭用発電装置などとして、生活の身近な部分にも幅広く活用が期待できるものである。

研究成果の概要(英文)：A novel process for fabricating a nitrogen-doped carbon catalyst from a precursor polymer utilizing the high-energy electron beam (EB) irradiation technique was examined with the aim of simultaneously forming a graphitic nanostructure and nitrogen doping in thermally non-equilibrium conditions. A blend of phenolic resin and cobalt chloride was irradiated by a 2 MeV EB under flowing ammonia gas and heated up to 800 °C. It was found that the EB irradiation produces carbon material with a high content of the graphite phase and enhances the amount of N-doping, especially pyridinic-N, compared with the common heat treatment in an electric furnace. The obtained carbon material exhibited catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) with an ORR potential of 0.7 V versus RHE and an electron transfer number of 3 in 0.5 M H₂SO₄.

研究分野：有機無機転換

キーワード：非平衡反応 炭素触媒 水素還元触媒 燃料電池 有機無機転換 電子線照射

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学プラントや自動車の排ガス浄化、燃料電池等の発電デバイスには白金触媒が必要不可欠であるが、現在確認されている埋蔵量では将来の需要を満たせないため、同等の触媒性を有する含窒素炭素系触媒材料（以下炭素触媒材料）が代替材料として注目されている。この材料は、前駆体高分子材料の有機-無機転換により作製され、作製過程で形成されるグラフェン状の炭素骨格の一部が窒素に置き換わった構造によって触媒能が発現するとメカニズムが提唱されている。

窒素を導入する方法として、前駆体となる耐熱性高分子材料に窒素含有材料を混合した後、高温で焼成して有機-無機転換する作製方法が知られている。しかし、この方法では、グラフェン状の炭素骨格とその窒素含有率は焼成時の温度や窒素濃度等の熱平衡条件に依存するため、例えばグラファイト化を目的に焼成温度を高めると導入した窒素の離脱が生じる等、それぞれを独立に制御することは難しい。また、鋼材等の表面硬化処理で用いられている高温ガス窒化技術を応用して窒素を導入する試みも行われているが、アンモニアの熱分解温度と、窒素導入に適した前駆体高分子材料の反応温度域が異なることから、窒素を効率良く導入するには至っていない。より高活性な炭素触媒材料の創成には、高濃度の窒素導入が、触媒能発現のメカニズムの解析には、炭素の微細構造と窒素量を個別に制御して作り分けた材料の比較分析が有効であると考えられるが、先に述べた熱平衡の制限から、従来の熱焼成による作製方法では困難である。

そこで申請者は、電離放射線により熱的に非平衡な反応場を誘起することで、熱平衡に束縛されることなく、さらにアンモニア分解温度にも制約されずに窒素を高濃度に導入でき、より高活性な炭素触媒材料が創出できると着想した。具体的には、セラミック繊維の研究開発で培った高分子材料の電子線照射技術に関する知見を基に、従来技術では困難な高温域まで試料温度を制御しながら電子線照射が可能な、電子線照射装置の開発を行う。これを用いて、有機-無機転換の反応過程で電子線照射を行うことで、加熱処理のみによる場合とは異なる温度域において、前駆体材料の分子鎖切断による反応活性種の導入や、アンモニアの分解による活性ガスを生じさせ、従来の加熱のみによる有機-無機転換では熱平衡に制限され実現できなかった、異なる分解温度や反応温度域を持つ物質同士の化学反応や、熱平衡状態では得られない組成比の物質の作製に応用できる新たな照射効果を見出す事ができると考えた。

2. 研究の目的

白金代替触媒材料として期待されている炭素触媒材料は、前駆体高分子材料を有機-無機転換して合成されるが、その触媒性能に影響を及ぼす炭素骨格の微細構造や窒素含有率は焼成温度に依存しているため独立に制御できず、より高活性な触媒材料を得るために新たな作製技術が必要とされている。そこで、電離放射線により誘起される非平衡反応場をさまざまな温度と雰囲気下で実現する温度雰囲気同時制御電子線照射装置を新たに開発し、炭素骨格の微細構造を保持したままその窒素含有率を自在に制御して炭素材料を合成できる新たな放射線を利用した作製技術を創出する。これにより従来法では得られなかった炭素骨格と窒素含有率とを有する新世代炭素触媒材料を実現し、それらを系統的に調べる事でその触媒能発現のメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

申請者らが提案する非平衡反応場を実現するためには、①照射下においても可燃性・毒性のあるアンモニアを雰囲気として取り扱える耐放射線性の気密構造、②高分子材料の炭素化に必要な少なくとも 800℃まで昇温できる加熱・断熱性能、③最適な反応温度を保持するため、電子線の吸収エネルギーによる試料温度の変動を抑制できる構造及び温度制御機能、を有した照射装置を短期間に製作することが不可欠となる。従って、これまで実績のある、箱形の気密照射容器をベースに装置の設計・製作を行う。

次に、作製した炭素触媒の触媒特性を電気化学測定により評価するとともに、XPS、XRD、SPM、SEM、TEM 等により観察を行う。得られた分析結果を、反応温度、雰囲気濃度、電子線照射量等の作製条件と関連づけて評価し、窒素導入に影響を及ぼす因子と、最も効率良く窒素を導入可能な作製条件を明らかにする。また、得られた結果から、炭素の微細構造と窒素量の異なる試料を作り分け、触媒能に影響を及ぼす要因が、炭素触媒中の窒素濃度であるのか、グラフェンなどの微細構造であるのかを明らかにし、触媒能発現のメカニズムを追求する。

4. 研究成果

高温電子線照射装置の開発

高温での電子線照射による非平衡反応場を形成するため、電子線照射装置の改良を行い、高温電子線照射装置の開発を行った。従来用いられてきた雰囲気置換可能な密閉構造の電子線照射装置に対し、

- ・高出力ヒーターを試料下部直近に配置して温度制御を容易にすること

- ・ 試料皿を陶器製から薄く熱伝導の良い結晶性シリコンとすること
 - ・ 照射装置の電子線入射部のチタン箔と外気の間、さらにアルミ箔をもうけ、対流による放熱
 - ・ 昇温中 (10°C/min) は、温度制御が乱れないように電子線の出力を段階的に上昇させヒーターと電子線照射の出力 (電流値) を同時に制御する
- 等の改良を実施し、Fig. 1 に示す装置を開発することで、最大 800°C 及び雰囲気中のアンモニアガスの濃度を制御した環境下で電子線を照射し、試料を非平衡の反応場で焼成可能とした。

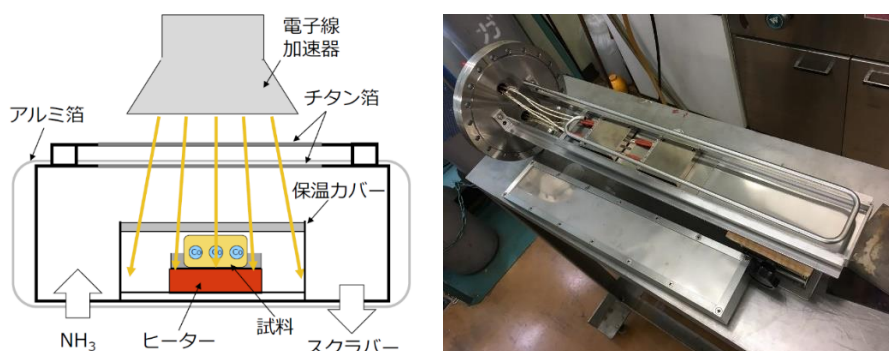


Fig. 1. 開発した高温電子線照射装置

触媒活性の評価

開発した高温照射装置を用いて、熱処理温度および時間を制御することで異なる組成や結晶構造を持つ炭素系酸素還元触媒を作製し、触媒活性が大きくなる作製条件を見極めるため、回転電極法による電気化学測定を行い、触媒活性を評価した。得られた ORR ボルタモグラムにおいて ORR 開始電位を評価した結果を表 1 に示す。800°C で 60 min の条件で作製した照射および非照射試料最も高い活性を示し、電子線照射による非平衡反応場で作製した試料の方が、相対的に非照射試料よりも高い活性を示した。

表 1 本研究試料と先行研究試料の酸素還元開始電位

サンプル名	酸素還元開始電位 (V vs. RHE)
800 °C, 60 min 照射試料	0.75
500 °C, 60 min 先行研究試料	0.60

活性の制御因子の解明

熱処理温度、時間を変化させて作製した照射、非照射試料に対し、化学状態および結晶構造を評価し、活性の制御因子の解明を試みた。XPS 測定によって窒素の化学状態を測定した。その結果、活性電位は、Fig. 2 に示すようなピリジン型窒素添加量に依存し、加えて高温熱処理中の電子線照射により、ピリジン型窒素添加量が増大することを明らかにした。

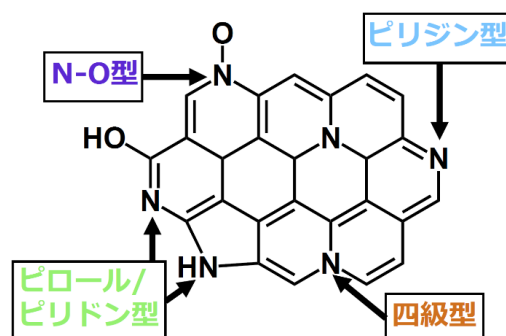


Fig. 2 炭素中に存在する窒素の化学状態

次に、標準試料を用いて検量線を作成し、それを基に熱処理時間別照射、非照射試料の結晶成分を計測した。その結果、照射試料は結晶性が高く、収率が低いことが明らかとなった。これは、Fig. 3 に示すように、電子線照射により、アンモニアが熱分解温度よりも低い温度域で分解して活性種を形成し、窒素が炭素中に取り込まれると同時に、非晶質部分と反応しガスとして放出されることで、結果的に活性を示す湾曲した積層構造の結晶部分の割合が増大するためと考えられる。

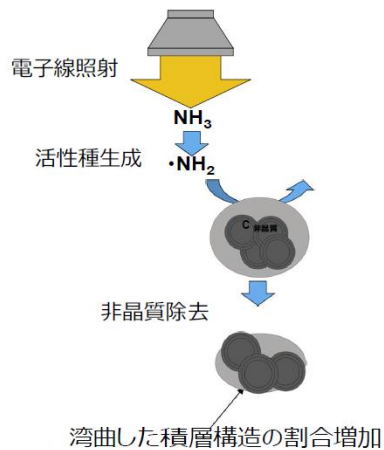


Fig.3 炭素化中の電子線照射による非晶質除去のメカニズム

まとめ

白金代替触媒材料として期待されている炭素触媒材料は、前駆体高分子材料を有機-無機転換して合成されるが、その触媒性能に影響を及ぼす炭素骨格の微細構造や窒素含有率は焼成温度に依存しているため独立に制御できず、より高活性な触媒材料を得るために新たな作製技術が必要とされている。そこで、高温で電子線照射し、非平衡反応場の形成を可能とする方法により窒素添加量を高めた炭素系酸素還元触媒を作製することを試みた。その結果、電子線照射により、炭素化反応における窒素添加量を制御することができ、炭素触媒中の非晶質成分を除去されることによって、ORR 活性を向上させた炭素系酸素還元触媒を作製することができることが明らかとなった。高分子材料を、高温で炭素化し作製するもので、同等の触媒性能が発現すれば、自動車やガス給湯と組み合わせた家庭用発電装置等に用いる燃料電池の触媒として、生活の身近な部分にも幅広く活用が期待できるものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akira Idesaki Yuki Kanuma, Shunya Yamamoto, Masaki Sugimoto, Yasunari Maekawa and Tetsuya Yamaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of a nitrogen-doped carbon catalyst from a precursor polymer using the electron beam irradiation technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDF03-1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://iopscience.iop.org/article/10.7567/1347-4065/ab049e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 出崎亮, 鹿沼裕貴, 山本春也, 杉本雅樹, 八巻徹也
2. 発表標題 Fabrication of graphitic nanostructure with catalytic activity from precursor polymer utilizing high temperature-electron beam irradiation
3. 学会等名 2018 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鹿沼裕貴, 杉本雅樹, 出崎亮, 山本春也, 越川博, 八巻徹也
2. 発表標題 高温電子線照射による窒素添加炭素系触媒の作製：照射温度の影響
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA) (70354941)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員（定常） (82502)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	出崎 亮 (IDESAKI AKIRA)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員（定常） (82502)	